Über

Aldolanilin, Aldolphenylhydrazon

und einige Abkömmlinge derselben.

Über

Amidoxylisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Gustav Münch

aus München.

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Über

Aldolanilin, Aldolphenylhydrazon

und einige Abkömmlinge derselben.

Über

Amidoxylisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Gustav Münch

aus München.

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0009

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor **Dr. W. v. Miller** für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und für das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Zugleich erlaube ich mir, Herrn **Dr. J. Plöchl**, Privatdozent an der kgl. technischen Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung verbindlichst zu danken.

I. Teil.

Über Aldolanilin, Aldolphenylhydrazon und einige Derivate derselben.

Die Veranlassung zur Untersuchung der Schiff'schen[1]) Basen war die von W. v. Miller und J. Plöchl im Aldehydgrün angenommene Aldolanilinanhydrogruppe, welcher eine doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe eigen ist und deren Anlagerungsfähigkeit für Schwefelwasserstoff die Bildung des Aldehydgrüns ermöglichte. Um diese Annahme zu prüfen, war es daher das Nächstliegende, von den Anilverbindungen zuerst das Aldolanilincondensationsprodukt auf seine Anlagerungsfähigkeit zu prüfen.

Hiebei ergaben sich aber durch das auch beim Aldehydgrün konstatierte mangelhafte Krystallisationsvermögen der entstehenden Verbindungen solche Schwierigkeiten, dass die vorliegende, zuerst in's Auge gefasste Untersuchung durch die einer ganzen Reihe anderer Anilverbindungen überholt wurde.

Nach Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten und unter zeitweiligem Verzicht auf krystallisierte Produkte gelang es, die in Nachfolgendem beschriebenen Resultate zu erzielen.

1. Condensation von Aldol und Anilin.
2. Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aldol.
3. Anlagerung von Blausäure an das Aldolanilin.
4. Verseifung des Nitrils.
5. Überführung des erhaltenen Lactons in die entsprechende Säure.
6. Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Aldolanilin.
7. Anlagerung von Schwefel an das Aldolanilin.
8. Darstellung des Hydrazons.
9. Anlagerung von Blausäure.
10. Verseifung des Nitrils.

[1]) Berl. Ber. XXV, 2020.

Experimenteller Teil.

Das Aldol wurde nach den Angaben von Wurtz[1]) dargestellt.

Man bringt in einem Kolben 250 g Paraldehyd mit gleichen Teilen Wasser und roher Salzsäure unter Kühlung zusammen. Sobald das Gemisch erstarrt ist, wird es bei einer Temperatur von mindestens 15° stehen gelassen und von Zeit zu Zeit heftig geschüttelt, bis der Paraldehyd vollständig gelöst ist; was in der Regel in 3 bis 4 Tagen erfolgte. Dann wird annähernd mit Soda neutralisiert, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, schliesslich im Vacuum bei 20 mm Druck destilliert; von 90—105° destilliert Aldol mit geringen Anteilen von Paraldehyd.

Condensation von Aldol und Anilin.

1. Frisch fraktioniertes Anilin wurde in Äther gelöst und zu diesem die molekülare Menge Aldol — ebenfalls in ätherischer Lösung — unter Kühlung langsam zutropfen gelassen. Die Lösung ist anfangs fast farblos, erst nach einigen Tagen wird sie gelb. Die Wasserabscheidung tritt bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ziemlich rasch ein, allmählich auch schon in der Kälte. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des letzteren das Aldolanilin als ein schwach rotgelb gefärbtes Öl, das beim Stehen immer dunkler und zäher wird, aber nicht krystallisiert. Das so dargestellte Produkt lagert Blausäure an. Mit concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, liefert es Chinaldin. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzanilid.

[1]) J. 1881. 599.

Um das Reaktionsprodukt zu reinigen, wurde die alkoholische Lösung in kleinen Portionen in Wasser von niederer Temperatur gegossen, worauf sich ein weisser amorpher Körper sehr fein verteilt ausschied. Durch heftiges Schütteln ballt sich der Körper zusammen und lässt sich nun leicht abfiltrieren. Der Niederschlag färbt sich beim Trocknen erst gelb, dann braun; um ihn von den letzten Spuren von Feuchtigkeit zu befreien, wurde zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Liebig'schen Trockenrohr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hiebei ist grosse Vorsicht notwendig, da der feuchte Körper schon bei 35° schmilzt. So gereinigt, zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 73—75°. Um ein analysierbares Produkt zu erhalten, wurde sie in absolutem Äther gelöst, die Lösung mit trockenem Petroleumäther versetzt, worauf eine Fällung von harzigen Produkten erfolgte; die klare Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum ein rötlich gefärbtes Öl, das allmählich in eine sehr zähe Masse überging und schliesslich zu einem bräunlichen durchsichtigen Glase erstarrte.

Analysen:

I. 0,2240 g Substanz gaben 0,6030 g Kohlensäure und 0,1640 g Wasser.

II. 0,3145 g Substanz gaben 23,60 ccm Stickstoff bei 720 mm und 20°.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$:	Gefunden:
C 73,62 %	73,44 %
H 7,81 „	8,13 „
N 8,58 „	8,26 „

Es liegt hier somit die tertiäre Base vor, von der Formel:

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH = N\,.\,C_6H_5.$$

2. Darstellung der Base in wässeriger Lösung. Anilin in der erforderlichen Menge Wasser gelöst mit der molekülaren Menge Aldol versetzt, gibt sofort eine weisse Emulsion, aus der sich nach einigen Tagen eine gelbe, zäh-flüssige, schmierige Masse absetzte, die sich leicht und vollständig in Äther löste. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine gelb gefärbte, dünnflüssige,

schwach nach Isonitril riechende Substanz zurück, die beim Stehen immer dunkler und zäher wird, aber nicht krystallisiert.

3. Aldol und Anilin in alkoholischer Lösung in molekülaren Mengen zusammengebracht, gaben ein Reaktionsprodukt von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie das vorige, nur etwas dunkler gefärbt.

4. Durch direktes Zusammenbringen von Aldol und Anilin in molekülaren Mengen entsteht unter sehr starker Erwärmung und sofortiger Wasserabscheidung eine dunkelrote, äusserst zähe, klebrige Masse von eigentümlichem Geruch, die wie die vorigen in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser ist und sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten liess.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aldol.

60 g salzsaures Anilin wurden in 1 Liter Wasser gelöst und allmählich zu der wässerigen Lösung des Aldols zugesetzt. Während der Reaktion liess sich mit dem Thermometer eine Temperaturerhöhung nachweisen. Die Lösung, welche erst gelb bis braun war, färbte sich immer dunkler, blieb jedoch nach 24 Stunden noch vollkommen klar. Mit Ammoniak liess sich aus derselben ein äusserst voluminöser amorpher Körper ausfällen. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, wurde fraktioniert gefällt.

Auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein rotbraun gefärbter, käsiger Niederschlag, der in Äther und Alkohol unlösliche, stickstoffhaltige Produkte enthält.

Die zweite Fällung war noch stark braun gefärbt, dabei äusserst voluminös und schmierig und sehr schwer zu filtrieren.

Die dritte Fraktion war gelblich-weiss gefärbt und leicht filtrierbar.

Durch Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag von der anhaftenden Salzsäure befreit, dann auf Thontellern getrocknet. Der trockene Niederschlag ist braun gefärbt, în Alkohol fast vollständig, in Äther nur zum Teil löslich. Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser entsteht eine weisse Trübung, erst nach längerem Stehen setzt sich ein fester Körper ab, der indes kein einheitliches Produkt darstellt und nicht weiter untersucht wurde.

Der in Äther lösliche Theil resultiert beim Verdunsten des

Lösungsmittels als eine schwach gelblich gefärbte, amorphe Substanz, die in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Petroleumäther ist. Um ein analysierbares Produkt zu erhalten, wurde der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet und mit Petroleumäther versetzt, worauf ein flockiger, voluminöser, weisser Niederschlag entstand. Durch wiederholtes Auflösen in absolutem Äther und fraktioniertes Ausfällen mit Petroleumäther lässt sich derselbe reinigen; hiebei ist darauf zu achten, dass Substanz und Lösungsmittel absolut trocken sind, da sonst eine vollständige Verschmierung des Niederschlages eintritt. Die Fällung ist bei Anwendnng einer genügenden Menge Petroleumäther beinahe quantitativ, in Lösung bleibt nnr cin sehr geringer Teil nebst Verunreinigungen.

Analysen:

I. 0,1909 g Substanz gaben 0,5295 g Kohlensäure und 0,1490 g Wasser.

II. 0,2085 g Substanz gaben 0,5835 g Kohlensäure und 0,1625 g Wasser.

III. 0,1804 g Substanz gaben 19,70 ccm Stickstoff bei 18^0 und 729 mm.

IV. 0,2102 g Substanz gaben 0,5772 g Kohlensäure und 0,1650 g Wasser.

V. 0,1625 g Substanz gaben 12,80 ccm Siickstoff bei 19^0 und 729 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	75,00 %	75,64	75,15	—	74,89	—
H	7,81 „	8,66	8,53	—	8,24	—
N	10,93 „	—	—	11,40	—	11,20

Die Analysen weisen auf die Diphenbase hin:

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH\begin{matrix}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Diese Base, welche in frisch gefälltem Zustande rein weiss ist, färbt sich nach einiger Zeit etwas gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. In Salzsäure ist dieselbe leicht löslich,

aus der Lösung durch Ammoniak wieder fällbar, durch stundenlanges Erwärmen mit concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade wird sie nicht angegriffen, auch gegen starke Natronlauge ist sie beständig. Mit Acetylchlorid gibt sie Acetylanilid, mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung. Es gelang nicht, dieselbe zum Krystallisieren zu bringen, sie schmilzt unter Zersetzung bei 120°.

Die Versuche, Blausäure und Schwefelwasserstoff anzulagern, ergaben ein negatives Resultat.

Chinaldisierungsversuche.

15 g Aldol und 18 g Anilin gaben, mit 110 g concentrierter Salzsäure 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, gegen 4 g Chinaldin, fast die gleiche Menge entstand beim Erwärmen dieser Bestandteile auf dem Sandbade.

Um das Aldolanilin in Chinaldin überzuführen, wurde es mit der 4fachen Menge conc. Salzsäure 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus 10 g Aldolanilin erhielt ich auf diese Weise 4 g pikrinsaures Salz (vom Schmelzpunkt 193°), welche 1,538 g Chinaldin enthalten.

Die Diphenbase gab durch Erwärmen mit concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade kein oder nur Spuren von Chinaldin, wohl aber durch Schmelzen mit Chlorzink.

Erwärmt man das Aldolanilin mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so bilden sich nur sehr geringe Mengen von Chinaldin.

Anlagerung von Blausäure.

1. Bringt man frisch bereitetes, absolutes Aldolanilin mit Blausäure zusammen, so findet unter sehr starker Erwärmung eine vollständige Verschmierung statt.

Aldolanilin in Äther gelöst, gibt mit überschüssiger Blausäure versetzt unter bedeutender Temperaturerhöhung ein anfangs fast farbloses Reaktionsprodukt, das nach einigen Tagen gelb bis braun wird. Nach dem Verjagen des Äthers nebst der überschüssigen Blausäure bleibt ein braunes Öl zurück, das beim Erhitzen im Proberöhrchen lebhaft Blausäure entwickelt, jedoch neben Nitril noch grössere Mengen unveränderten Aldolanilins enthält.

2. Am besten gelingt die Darstellung des Nitrils nach der in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methode.

Anilin in Äther gelöst wird mit überschüssiger Blausäure versetzt und die molekülare Menge Aldol in ätherischer Lösung unter Kühlung zutropfen gelassen. Nach einigen Tagen wird die Lösung in eine Schale gegossen und der Äther nebst der überschüssigen Blausäure durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Das Nitril resultiert hier in vorzüglicher Ausbeute als dickes, grüngelbes, in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Öl, das aus keinem Lösungsmittel, selbst bei Anwendung starker Kälte krystallisiert erhalten werden konnte. Durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser kann es in weissen Flocken erhalten werden, die sich indes beim Trocknen bald gelb färben.

Zur Reinigung wurde es wiederholt mit Wasser gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, fest wurde es nicht.

Die Analyse ergab:

I. 0,2615 g Substanz gaben 0,6620 g Kohlensäure und 0,1805 g Wasser.

II. 0,2306 g Substanz gaben bei 719 mm Druck und 20° 32 ccm Stickstoff.

III. 0,2190 g Substanz gaben bei 719 mm Druck und 20° 30 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	69,47 %	68,84	—	—
H	7,36 „	7,66	—	—
N	14,67 „	—	15,51	15,07

Die Analyse zeigt, dass hier das gesuchte α-Phenylamido-γ-Oxyvaleriansäurenitril vorliegt:

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\,NH\,C_6H_5$$

Verseifung des Nitrils.

Das Nitril wurde in die fünffache Menge gut gekühlte concentrierte Salzsäure eingetragen, worin es sich vollständig löste. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak trat eine bedeutende Harzabscheidung ein. Aus dem Filtrat hievon liess sich nach dem Eindampfen zur Trockne mit absolutem Alkohol eine braune amorphe Masse extrahieren, die indes kein einheitliches Produkt darstellt.

Versetzt man das Nitril mit so viel concentrierter Salzsäure, dass es sich gerade löst, so tritt sehr bald, meist schon nach 1—2 Stunden, Salmiakabscheidung ein. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein sehr voluminöser, amorpher, gelb gefärbter Niederschlag, der sich beim Trocknen grau färbt. Aus der klaren Lösung liess sich mit Pottasche eine geringe Menge eines braunen, in Äther leicht löslichen Öles aussalzen, das nicht näher untersucht wurde; dagegen konnte durch Eindampfen derselben keine nennenswerte Menge einer organischen Substanz erhalten werden; es muss also bei der Verseifung eine sehr weitgehende Zersetzung stattgefunden haben.

Die Hydrolyse wurde nun in folgender Weise vorgenommen:

Das Nitril wird in der fünffachen Menge trockenen Äthers gelöst, in die Lösung ein langsamer Strom trockener Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, worauf sich alsbald salzsaures Nitril als amorphe, äusserst zähe, schmierige Masse ausscheidet, die zur Reinigung mehreremale mit Äther gewaschen wird. Das so erhaltene salzsaure Salz wird nun tropfenweise so lange mit concentrierter Salzsäure versetzt, bis es zu einer festen gelben Masse erstarrt, die durch weiteren Zusatz von concentrierter Salzsäure nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in einen krystallinischen Zustand übergeht; unter dem Mikroskop lassen sich deutlich Krystalle von Salmiak wahrnehmen.

Bringt man das Produkt auf Thonteller, so wird es fast rein weiss, ein beträchtlicher Teil löst sich in Wasser, während sich der unlösliche Teil beim Schütteln zu Klumpen zusammenballt. Die Lösung gibt auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit wird, wobei

aber wieder ein Teil in Lösung geht. Die Substanz färbt sich beim Trocknen gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr und schmilzt unter Zersetzung bei 59°, sie ist in Äther, Alkohol, Benzol und verdünnter Salzsäure leicht löslich und gibt mit derselben ein sehr beständiges Salz vom Schmelzpunkt 205°, beim Erwärmen mit Wasser geht sie in eine ölige Masse über, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, aus Äther krystallisiert sie in Nadeln. Durch Zusammenschmelzen mit Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazid, beim Erwärmen über den Schmelzpunkt tritt tiefgehende Zersetzung ein, wobei sich der Geruch nach Isonitril bemerkbar macht.

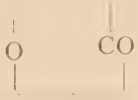
Analyse:

I. 0,2210 g Substanz gaben 0,5600 g Kohlensäure und 0,1410 g Wasser.

II. 0,2130 g Substanz gaben 14,80 ccm Stickstoff bei 18° und 723 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N$:	Gefunden: I.	II.
C	69,11 %	69,09	—
H	6,74 „	7,08	—
N	7,33 „	—	7,64

Analyse und Verhalten der Substanz gegen Natronlauge berechtigen zu der Annahme, dass hier das Lacton der α-Phenylamido-γ-Oxyvaleriansäure vorliegt:



Überführung des Lactons in die entsprechende Säure.

5 g Lacton wurden in einem Stöpselglase mit 40 ccm 20prozentiger Natronlauge übergossen, nach 6 Stunden war fast sämtliches Lacton gelöst, nur geringe Mengen von harzigen Bestandteilen blieben zurück, von welchen nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert wurde. Die klare Lösung gab auf Zusatz von 10 ccm concentrierter Essigsäure nach längerem Stehen nochmals eine geringe Harzausscheidung. Auf Zusatz von über-

schüssiger Essigsäure begann eine Ausscheidung von kleinen, warzenförmigen Krystallen, welche nach zwei Tagen vollendet war. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, dann auf Thontellern ausgetrocknet; sie reagiert stark sauer und ist in kohlensaurem Natron leicht löslich, sehr schwer in Wasser und Alkohol, in Äther fast unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 143° und ist sehr beständig, verändert sich beim Liegen an der Luft nicht im geringsten, während das ihr entsprechende Lacton sich bald gelb bis braun färbt.

Nachstehende Analysen zeigen, dass hier die gesuchte α-Phenylamido-γ-Oxyvaleriansäure vorliegt:

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH\,NH\,.\,C_6H_5$$
$$COOH$$

Analysen:

I. 0,1445 g Substanz gaben 0,3340 g Kohlensäure und 0,0970 g Wasser.

II. 0,1770 g Substanz gaben bei 18° und 726 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_3$:		Gefunden: I.	II.
C	63,15 %	63,04	—
H	7,17 „	7,45	—
N	6,69 „	—	6,87

Anlagerungsversuche von Schwefelwasserstoff an Aldolanilin.

1. Aldolanilin in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst, gab durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Auftreten eines heftigen Merkaptangeruches einen starken Niederschlag, welcher — nachdem selbst auf Zusatz von schwefliger Säure zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung keine Ausscheidung mehr entstand — abfiltriert wurde. Im Filtrat entstand auf Zusatz von Ammoniak ein etwas rotbraun gefärbter amorpher Niederschlag, in welchem sich nach dem Auswaschen und Trocknen Stickstoff und Schwefel nachweisen liessen. Ein Teil desselben löst sich in Äther, auf Zusatz von Petroleumäther gibt

die Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der indes keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt, auch weisen die Analysen auf ein Gemisch hin.

2. Das Aldolanilin wurde in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Wasser verdünnt, dass sie gerade noch klar blieb, hierauf mehrere Tage Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch Verdünnen mit Wasser entstand eine weisse Trübung, aus welcher sich nach einigen Tagen ein pulveriger Niederschlag absetzte. Derselbe ist rötlich gefärbt und lässt sich nach dem Trocknen leicht pulvern, in Äther ist er beinahe vollständig löslich und durch Petroleumäther als weisser, amorpher Niederschlag fällbar.

Aus Aldolanilin in 90 prozentigsr alkoholischer Lösung schied sich nach längerem Einleiten von Schwefelwassersteff auf Zusatz von Wasser ein rötliches, zähes Öl aus, das sich in Äther löst und auf Zusatz von Petroleumäther krystallinisch ausfällt.

Die Analysen beider Körper weisen darauf hin, dass Gemische vorliegen, trotz sehr zahlreicher Versuche gelang es nicht, ein einheitliches Produkt daraus zu gewinnen.

3. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ätherische Lösung entsteht nach einiger Zeit ein geringer, flockiger Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren desselben und Verdunsten des Äthers blieb eine rötlich gefärbte Masse zurück, aus der auf Zusatz von Alkohol prächtige, glänzende Blättchen und Tafeln, vermutlich eines Condensationsproduktes auskrystallisirten, das nicht näher untersucht wurde. Eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff war nicht eingetreten.

4. Absolutes Aldolanilin wurde in das Liebig'sche Trockenrohr gebracht und trockener Schwefelwasserstoff unter Druck bis zur Gewichtskonstanz eingeleitet. 7,5 g Adolanilin nahmen nach 8 Tage langem Einleiten nur 0,6 g Schwefelwasserstoff auf. Aus der ätherischen Lösung fallen auf Zusatz von Petroleumäther farblose Blättchen aus, die sich indes beim Trocknen bald gelb färben. Hier liegt ebenfalls wieder ein Gemisch vor.

Anlagerung von Schwefel an Aldolanilin.

Nachdem es trotz der vorstehend beschriebenen zahlreichen Versuche nicht gelungen war, das Schwefelwasserstoffadditions-

produkt des Aldolanilins darzustellen resp. zu isolieren, konnte das Schwefeladditionsprodukt

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH\,NC_6\,H_5$$
$$\overset{\vee}{S}$$

mit Leichtigkeit erhalten werden.

Die Anlagerung geschah in folgender Weise:

Möglichst trockenes Aldolanilin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit krystallisiertem Schwefelammonium im Überschuss versetzt, dann auf dem Wasserbade einige Stunden schwach erwärmt, Nach dem Verdunsten des Alkohols liess sich mit Äther eine braune, schmierige, eigentümlich riechende Masse extrahieren, in der sich Schwefel eingebettet findet. Durch wiederholtes Aufnehmen mit Äther kann der Schwefel fast gänzlich entfernt werden. Bei längerem Stehen erstarrt die braun gefärbte Masse zu einem Krystallbrei. Durch Auflösen in Äther und Versetzen mit Petroleumäther entsteht eine weisse Trübung, das unveränderte, Aldolanilin wird niedergerissen, während sich an den Wänden des Gefässes nach einiger Zeit prächtige, glasglänzende, zu Büscheln und sternförmigen Gebilden verwachsene Nadeln ansetzen, die durch wiederholtes Umkrystallisieren in dieser Weise vollkommen rein erhalten werden können. Die den Krystallen meist anhaftende braune Schmiere kann durch vorsichtiges Waschen mit Schwefelkohlenstoff leicht entfernt werden. Die Substanz, welche anfangs vollkommen weiss ist, färbt sich nach einiger Zeit schwach gelblich, verändert sich aber dann nicht mehr. Sie schmilzt bei 92°; bei weiterem Erhitzen tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein, wobei sich deutlich Geruch nach Schwefelallyl bemerkbar macht. In Äther und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Petroleumäther. Durch Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Analysen:

I. 0,1870 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4205 g Kohlensäuere und 0,1165 g Wasser.

II. 0,2490 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 11,8 ccm Stickstoff bei 19° und 760 mm.

III. 0,2820 g Substanz gaben 0,3360 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_{13}NOS$		Gefunden
C:	61,53 %	61,32 %
H:	6,66 „	6,92 „
N:	7,18 „	7,32 „
S:	16,41 „	16,36 „

Darstellung des Hydrazons.

Aldol und Phenylhydrazin wurden in Äther gelöst in molecularen Mengen zusammengebracht, wobei eine geringe Temperaturerhöhung eintrat, Wasserabscheidung erfolgte erst bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein rötlich gefärbtes Öl, das bis jetzt aus keinem Lösungsmittel selbst bei Anwendung starker Kälte krystallisiert erhalten werden konnte. Es ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser und hat einen eigenthümlichen, scharfen, isonitrilartigen Geruch.

Ein ganz ähnliches Produkt erhielt ich durch direktes Zusammenbringen von Aldol und Phenylhydrazin, nur etwas dunkler gefärbt.

Es könnte nun hier das zuerst gebildete Hydrazon $CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH\,N\,NH\,C_6H_5$ in ein Pyrazolderivat übergehen, indem der Imidwasserstoff der Gruppe-NH . C_6H_5 mit dem Hydroxyl austritt, da aber das erhaltene Produkt Blausäure anlagert, so ist nicht anzunehmen, dass eine Ringschliessung eingetreten ist.

Anlagerung von Blausäure an das Hydrazon.

Das Hydrazon wurde in der doppelten Menge trockenen Äthers gelöst und mit überschüssiger Blausäure versetzt, hiebei trat nur eine ganz schwache Erwärmung ein. Nach einigen Tagen hat sich die Addition vollzogen und ist ein Öl entstanden, das nicht zu reinigen war.

Andere Darstellung des Nitrils.

Phenylhydrazin wurde mit überschüssiger Blausäure versetzt und Aldol in Äther gelöst zutropfen gelassen. Nach zwei Tagen

wurde die Lösung in eine Schale gegossen, die überschüssige Blausäure und der Äther durch einen Luftstrom verjagt und so ein gräulich gefärbtes, dickes Öl erhalten, das beim Erhitzen im Proberöhrchen lebhaft Blausäure entwickelte. Bis jetzt konnte dasselbe nicht krystallisiert erhalten werden. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Ein zur Analyse brauchbares Produkt herzustellen, wollte mir nicht gelingen; die Verseifung bestätigte indes die Annahme, dass ein Nitril vorliegt von der Form:

$$CH_3\,CH\,OH\,CH_2\,CH\,NH - NH\,C_6\,H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN$$

Verseifung des Nitrils.

Bringt man das Nitril mit wenig concentrierter Salzsäure zusammen, so löst es sich vollständig auf, nach einigen Stunden tritt Salmiakabscheidung ein und verdünnt man nun mit Wasser, so findet eine bedeutende Harzabscheidung statt. Die klare Lösung wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann von dem entstandenen Niederschlage filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Es wurde auf diese Weise eine kleine Menge eines aus Äther in Krusten krystallisierenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben eine zu geringe.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrils wird das salzsaure Salz hergestellt. Dasselbe resultiert hier in der Regel als gelbe, zähe, amorphe Masse, nur einmal wurde es krystallisiert erhalten.

Dieses salzsaure Nitril wird nun solange mit concentrierter Salzsäure angerührt, bis es zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt und dann noch etwas concentrierte Salzsäure zugesetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Verseifung vollendet. Das Reaktionsprodukt wird nun mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst, nur geringe Mengen harzartiger Bestandteile scheiden sich aus, von diesen wird abfiltriert und die klare Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Zuerst nimmt der Äther eine ölige Masse auf, welche bis jetzt nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Ist dieselbe zum grössten Teil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Äther ein weisses bei schnellem Verdunsten des Äthers in Krusten, bei langsamem Verdunsten in glänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren und vorsichtiges Waschen mit Äther gereinigt werden konnte. Das Produkt, welches anfangs rein weiss ist, färbt sich bald grünlich-gelb und schmilzt bei 113°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich.

Analysen:

I. 0,1560 g Substanz gaben bei 18° und 725 mm Barometerstand 19,40 ccm Stickstoff.

II. 0,1665 g Substanz gaben 0,3900 g Kohlensäure und 0,1185 g Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	64,07	—	63,88
H	6,79	—	7,23
N	13,59	13,77	—

Da das Produkt keine saure Reaktion zeigt, auch in Natronlauge sich schwer löst, so ist man berechtigt, anzunehmen, dass auch hier ein Lacton vorliegt und zwar von folgender Formel:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_3 & CH & CH_2 & CH & NH & NH. & C_6 & H_5 \\ & | & & | & & & & \\ & O & & CO & & & & \\ & | & & | & & & & \end{array}$$

Die Überführung in Säure wollte bis jetzt nicht gelingen.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse:

I. Durch Einwirken von Aldol auf Anilin entsteht die tertiäre Base

$$CH_3\ CH\ OH\ CH_2\ CH\ NC_6\ H_5$$

II. Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Aldol entsteht die Diphenbase:

$$CH_3\ CH\ OH\ CH_2\ CH \begin{matrix} NH\ C_6\ H_5 \\ NH\ C_6\ H_5 \end{matrix}$$

III. Die tertiäre Base gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrierter Salzsäure beträchtliche Mengen Chinaldin, beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade nur Spuren davon.

Die Diphenbase gibt Chinaldin beim Schmelzen mit Chlorzink, nicht aber beim Erwärmen mit concentrierter Salzsäure.

IV. Das Aldolanilin lagert Blausäure sehr leicht an, dagegen konnte kein einheitliches Schwefelwasserstoff-, wohl aber ein Schwefeladditionsprodukt erhalten werden.

V. Das Nitril gibt beim Verseifen mit Salzsäure ein Lacton, das in eine Säure übergeführt werden konnte.

VI. Das Hydrazon des Aldols lagert Blausäure an, das Nitril gibt bei der Verseifung ein Lacton, doch gelang es nicht, dasselbe in eine Säure überzuführen.

II. Teil.

Über Amidoxylisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsprodukte.

Während Amido- und Isonitrososäuren schon lange bekannt sind, fehlte bisher immer noch das Übergangsglied, nämlich die um zwei Wasserstoffatome reichere Hydroxylaminsäure, wie ein Blick auf die Formel zeigt:

$CH_3 CH NH_2$	$CH_3 CH NH OH$	$CH_3 CN OH$
$CO OH$	$CO OH$	$CO OH$
Amidosäure	Hydroxylaminsäure	Isonitrososäure

Durch Reduktion der Isonitrososäuren ist es nicht gelungen, zu Hydroxylaminsäuren zu gelangen, da immer die entsprechenden Amidosäuren erhalten wurden.[1])

W. v. Miller und J. Plöchl haben nun gefunden[2]), dass ähnlich wie die Anilverbindungen auch die Oxime und Hydrazone der Fettreiche, welche symmetrisch configuriert sind, Blausäure anzulagern vermögen; aus den Oximen entstehen auf diese Weise Amidoxylnitrile, welche durch Verseifung in Amidoxylsäuren übergehen. Als Verseifungsmittel eignet sich im Allgemeinen nur die concentrierte Salzsäure, da die concentrierte Schwefelsäure in der Regel neben der hydrolytischen auch eine oxydierende Wirkung ausübt, so dass Isonitrosoderivate erhalten werden. Die Verseifung mit Salzsäure führt meist direkt zur Säure. In Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse verhalten sich die Amidoxylsäuren ganz ähnlich wie die Amidosäuren, sie sind wie diese in Alkohol und Äther sehr schwer löslich, meist leicht löslich in Wasser,

[1]) Wahrscheinlich wird das jetzt nach der Methode von Bamberger mit Zinkstaub und Wasser gelingen.

[2]) Berl. Ber. XXV, 2020.

In Mineralsäuren lösen sie sich gleichfalls sehr leicht. Die mineralsauren Lösungen der meisten Amidoxylsäuren erleiden selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine merkliche Veränderung, dagegen sind ihre Lösungen in verdünnten Alkalien sehr unbeständig, schon bei gelindem Erwärmen findet Ammoniakabspaltung statt, so dass es nicht möglich ist, durch Eindampfen Alkalisalze herzustellen. Ebensowenig lassen sich die Salze mit schweren Metallen herstellen. Silber-, Kupfer-, Quecksilbersalze werden sofort, meist schon in der Kälte reduziert. Beim trockenen Erhitzen zersetzen sich die Amidoxylsäuren unter lebhafter Gasentwicklung und es entstehen hiebei Kohlensäure, Ammoniak und Pyridinbasen, manchmal tritt hiebei auch Aldehydgeruch auf.

Bei dieser von Herrn Professor Dr. W. v. Miller und Herrn Dr. J. Plöchl im Verein mit ihren Schülern durchgeführten Arbeit wurde mir die Darstellung und Verseifung des Amidoxylisobuttersäurenitrils übertragen.

Vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

I. Anlagerung von Blausäure an das Acetoxim.

II. Verseifung des Nitrils zum salzsaurem Amidoxylisobuttersäureamid.

III. Darstellung des freien Amids.

IV. Verseifung des Amids mit Salzsäure zur Säure.

V. Verseifung des Nitrils mit concentrierter Schwefelsäure zum Amid der Amidoxylsäure.

VI. Verseifung des Nitrils mit concentrierter Schwefelsäure zur Amidoxylsäure.

Experimenteller Teil.

Anlagerung von Blausäure an das Acetoxim.

Das Acetoxim wurde nach den Angaben von Viktor Meyer[1]) dargestellt.

Die Anlagerung von Blausäure geschah in folgender Weise:

Das aus Äther umkrystallisierte Acetoxim wurde durch Zerreiben auf Thontellern möglichst von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit, dann in einem dickwandigen Stöpselglase mit dem dreifachen Überschuss der berechneten Menge Blausäure versetzt. Es löste sich bald vollkommen klar auf, wobei nicht die geringste Temperaturerhöhung eintrat. Die Lösung blieb mehrere Tage farblos, färbte sich dann gelb und schliesslich braun. Nach dem Verdunsten der Blausäure blieb eine braune Krystallmasse zurück, welche sich bis auf eine geringe Menge einer braunen, zähen Substanz in Äther löste. Die Krystallisation aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung hatte keinen einheitlichen Charakter. Neben gut ausgebildeten Pyramiden und Tafeln liessen sich nadelförmige Krystalle von der Form des unveränderten Acetoxims wahrnehmen. Da das Produkt beim Erhitzen im Proberöhrchen lebhaft Blausäure entwickelt, jedoch keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt, so ist anzunehmen, dass es aus einem Gemisch von Acetoxim mit Nitril besteht. Eine Trennung des Gemisches durch fraktioniertes Auskrystallisieren gelang nicht; dagegen liess sich das unveränderte Acetoxim mit Petroleumäther leicht ausziehen, während das Nitril darin unlöslich ist. Um das Oxim vollständig in Lösung zu bringen, wurde am Rückflusskühler im Wasserbade auf etwa 30° erwärmt, hiebei tritt jedoch ziemlich starke Zersetzung des Nitrils unter lebhafter Blausäureentwicklung ein. Durch Umkrystallisieren aus Äther wird es in grossen, gut

[1]) Berl. Ber. XV, 1324.

ausgebildeten monoklinen Tafeln neben Pyramiden und Tafeln in Kombination mit einem Pinakoïd erhalten.

Nach diesem Verfahren ist die Ausbeute an Nitril eine sehr geringe, sie beträgt höchstens 10% des angewendeten Acetoxims.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Das Acetoxim wird möglichst vollständig vom Äther befreit, dann fraktioniert und nur das bei dem richtigen Siedepunkte von 134,5° überdestillierende Oxim verwendet. Zum Anlagern erwies sich am besten absolute durch Destillieren über Chlorcalcium dargestellte Blausäure in der berechneten Menge zugesetzt.

Zu dem Zwecke wurden je 20 g Oxim mit 7,5 g absoluter Blausäure versetzt und in gut verschlossenem, starkwandigem Glase bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hiebei trat erst nach 4—6 Stunden eine vollkommen klare, farblose Lösung ein, die sich anfangs gelb, dann braun färbte. Nach 6—8 Tagen bilden sich in der Regel mächtige 3—4 cm lange Krystalle. Man lässt nun noch so lange stehen, bis die Lösung sich braun färben will; dann wird sie von den Krystallen abgegossen und nunmehr die Blausäure vorsichtig zum Verdunsten gebracht, worauf eine braune Krystallmasse zurückbleibt, aus der sich mit Petroleumäther wieder eine beträchtliche Menge unveränderten Oxims extrahieren lässt. Aus dem in Petroleumäther unlöslichen Rückstand kann durch Ausziehen mit Äther noch etwas Nitril gewonnen werden.

Lässt man die Lösung zu lange stehen, so tritt Schwarzfärbung und schliesslich vollständige Verschmierung ein.

Nach dieser Methode war die Ausbeute an Nitril 25—30% des angewendeten Oxims.

Jedes Verdünnungsmittel wie Äther, Wasser ist der Anlagerung von Blausäure an das Oxim hinderlich. Bei Verdünnung mit Äther tritt sehr bald Braunfärbung der Lösung ein und eine Bildung von Nitril findet fast gar nicht statt.

Die aus der Lösung ausfallenden Krystalle sind monokline Tafeln mit einem Kantenwinkel von ca. 108°. Genaue Messungen konnte ich nicht vornehmen, da die Flächen zu schlecht spiegeln.

Das Nitril zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Äther einen Schmelzpunkt von 98,5°. Es reduziert ammoniakalische Silber-

ösung schon in der Kälte und ist ziemlich leicht löslich in Äther, unlöslich in Petroleumäther; beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein und auch beim Erwärmen mit Äther tritt schon Blausäureabspaltung ein. Beim Liegen an der Luft findet langsame Zersetzung unter Braunfärbung und Blausäureentwicklung statt.

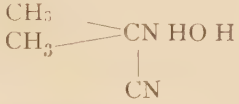
Analysen:

I. 0,2585 g Substanz gaben 0,4560 g Kohlensäure und 0,1890 g Wasser.

II. 0,1280 g Substanz gaben bei 20° und 705 mm Barometerstand 34 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_4 H_8 N_2 O$:	Gefunden: I.	II.
C	48%	48,08	—
H	8 „	8,12	—
N	28 „	—	28,40

Es liegt das gesuchte Amidoxylisobuttersäurenitril vor:



Verseifung des Nitrils mit concentrierter Salzsäure beim Erwärmen.

Beim Erwärmen des Nitrils mit concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade tritt lebhafte Blausäureabspaltung ein. Nach dem Eindampfen zur Trockene liess sich mit absolutem Alkohol eine geringe Menge eines in Tafeln krystallisierenden Körpers erhalten. Derselbe schmilzt bei 168°, reduziert ammoniakalische Silberlösung, ist in Äther sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und reagiert deutlich sauer. Leider gelang es nicht, eine zur Analyse hinreichende Menge zu erhalten.

Verseifung mit concentrierter Salzsäure in der Kälte.

Übergiesst man das gereinigte Nitril mit dem 5—6 fachen Gewichte concentrierter Salzsäure, so findet nach ein bis zwei Stunden eine vollkommene Lösung statt, einige Stunden später fallen grosse, diamantglänzende, sehr harte Krystalle aus. Die Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle mit Alkohol und Äther gewaschen, dann gepulvert und getrocknet. Erwärmt man die

Substanz im Proberöhrchen, so tritt Geruch nach Pyridinbasen auf, mit salpetersaurem Silber gibt sie starke Fällung von Chlorsilber und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Die Substanz ist in Äther, Benzol etc. unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, lässt sich aus salzsäurehaltigem Wasser leicht umkrystallisieren und schmilzt bei 210° unter vollständiger Zersetzung.

Verwendet man zur Verseifung Nitril, welches durch Zersetzungsprodukte braun gefärbt ist, so findet die Krystallabscheidung erst nach einigen Wochen statt, auch entstehen dann sehr kleine Krystalle.

Zur Analyse wurde die zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte Substanz fein gepulvert, auf Thonteller gebracht und im Vacuum über Schwefelsäuren möglichst rasch getrocknet.

Analysen:

I. 0,1659 g Substanz gaben 0,1890 g Kohlensäure und 0,1160 g Wasser.

II. 0,1625 g Substanz gaben 0,1860 g Kohlensäure und 0,1100 g Wasser.

III. 0,1620 g Substanz gaben 27,40 ccm Sticktoff bei 18° und 722 mm Barometerstand.

IV. 0,5410 g Substanz gaben 0,4990 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_4 H_{11} N_2 O_2 Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	31,07 %	31,07	31,21	—	—
H	7,11 „	7,69	7,52	—	—
N	18,12 „	—	—	18,03	—
Cl	22,97 „	—	—	—	22,79

Es liegt also hier das salzsaure Salz des Amidoxylisobuttersäureamids vor von der Form:

Herr Professor K. v. Haushofer hatte die Güte, an den Krystallen dieses Amids Messungen vorzunehmen und mir darüber folgendes mitzuteilen:

Krystallsystem monoklin

$a : b : c = 0{,}7860 : 1 : 0{,}6391,$

$\beta = 68^0 0'$

Farblose, lebhaft glänzende Krystalle, von welchen die grössten gewöhnlich einseitig ausgebildet sind und die in Figur 1 dargestellte Combination zeigen:

2 P 221 v, ∞ P 110 p, ∞ P ∞ 100 a.
2 P ∞ 021 s, P ∞ 011 r, ∞ 0 P 001 c.
P ∞ 101 q.

Die kleineren Krystalle zeigen in der Regel die einfacheren Combinationen. Fig. 2.

∞ P. ∞ P ∞. P ∞. Die Flächen q und c sind meist nur angedeutet. Ungeachtet der anscheinend guten Flächenbeschaffenheit geben die Messungen doch recht abweichende Resultate; zur Berechnung wurden die Mittelwerte aus einer grösseren Anzahl (8—14) Beobachtungen benützt. — Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Winkeltabelle:

		gemessen	berechnet
r : r =	(011) (011) =	* 118°42′	—
p : p =	(110) (110) =	* 107°50′	—
a : r =	(100) (011) =	108°48′	—
r : c =	(011) (001) =	149°15′	149°21′
s : r =	(021) (011) =	160°44′	160°48′
p : o =	(110) (221) =	157°25′	157°37′
o : o	221, 221)	123°43′	123°30′
q : a =	(101) (100) =	115°14′	115°19′
r : p	(011) (110)	124° 4′	124° 3′
a : o	(100) (221)	142°56′	143° 3′

Fig. I.

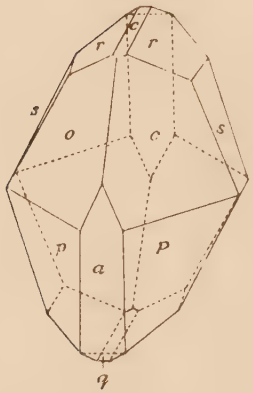
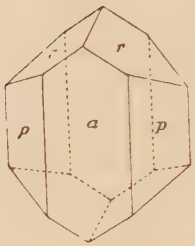


Fig. II.



Auf der Fläche a sehr dünner Krystallblättchen erscheint im convergenten, polarisierten Lichte das Interferenzbild einer optischen Achse in excentrischer Stellung (im spitzen Winkel β).

Aus dem salzsauren Amid liess sich das freie Amid bequem auf folgende Weise darstellen:

Das Salz wird in Wasser gelöst mit kohlensaurem Baryt versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne eingedampft. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird das Amid erhalten. Dasselbe krystallisiert in concentrisch angeordneten Nadeln, ist in Äther sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 114^0. Durch Auflösen in Wasser und Zusetzen von Salzsäure lässt es sich wieder in das salzsaure Amid überführen, welches in Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen salzsauren Amid übereinstimmt.

Versuche, das salzsaure Amidoxylisobuttersäureamid zur Säure zu verseifen.

Durch Erwärmen des salzsauren Amids mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler tritt keine Veränderung ein. Nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade blieb eine syrup-

artige Masse, welche nach dem Eindampfen zur Trockene Geruch nach Aceton zeigte und nur mehr sehr wenig organische Substanz, dagegen beinahe quantitativ die den zwei Stickstofffatomen im Molekül entsprechende Menge Salmiak zurück. Es findet also beim Eindampfen mit Salzsäure eine sehr weit gehende Zersetzung statt, wahrscheinlich in Aceton, Kohlensäure und Salmiak nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2\,CN\,HO\,HC\,O\,NH_2\,HCl + 2\,H_2O + HCl =$$
$$(CH_3)_2\,CO + CO_2 + 2\,NH_4Cl + H_2O.$$

Aus 10 g salzsaurem Amid konnten nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nur 0,2 g einer in Tafeln krystallisierenden, in Wasser sehr leicht löslichen, bei 168° schmelzenden Substanz erhalten werden.

Da dieselbe grosse Reduktionsfähigkeit zeigt und sehr sauer reagiert, so ist anzunehmen, dass hier die gesuchte Hydroxylaminsäure vorliegt, welche Annahme auch später ihre Bestätigung fand.

Verseifung mit Natronlauge.

Erwärmt man das Amidoxylisobuttersäureamid mit 10% Natronlauge 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, so lässt sich nach Zusatz einer entsprechenden Menge Schwefelsäure mit Äther eine Substanz extrahieren, die nach dem Verdunsten des Äthers einen dicken Syrup darstellt und sehr sauer reagiert. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisiert dieselbe in concentrisch angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 78—79°, welche sehr hygroskopisch und in Wasser und Äther leicht löslich sind. Diese Substanz ist demnach nicht die Hydroxylaminsäure, sondern stimmt in ihren Eigenschaften vollkommen überein mit der Oxyisobuttersäure, wie sie R. Meyer[1]) beschrieben hat.

Verseifung mit conc. Schwefelsäure.

Das Nitril wurde mit der achtfachen Menge concentrierter Schwefelsäure versetzt und in einem gut verschlossenen Glase so lange stehen gelassen bis alles gelöst war. Die klare, aber schwach braun gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter starker Kühlung mit Ammoniak neutralisiert, dann auf dem Wasser-

[1]) A. 219,240.

bade zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht.

Nach 8—10 Tagen fielen aus der Lösung nadelförmige Krystalle aus, während die Hauptmenge als eine sehr dicke, syrupartige, äusserst zähe Masse zurückblieb, die erst nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte.

Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 114°, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in gut ausgebildeten Tafeln, in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Äther. Da es dieselben Eigenschaften zeigt, wie das aus dem salzsauren Salze freigemachte Amid $(CH_3)_2C\,N\,OH\,CO\,NH_2$ und mit Salzsäure ein Salz gibt, welches identisch ist mit dem schon beschriebenen salzsauren Amidoxylisobuttersäureamid, so liegt hier nicht ein Condensationsprodukt, wie ich anfangs glaubte, sondern das freie Amid vor:

$$(CH_3)_2\,C\,N\,H\,O\,H\,C\,O\,NH_2$$

Analyse:

0,1600 g Substanz gaben bei 20° und 715 mm Barometerstand 35,00 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_4\,H_{10}\,N_2\,O_2$:		
N:	23,78 %	23,71 %

Verseifung nach den Angaben von Otto v. Bekurts.[1])

Hiezu wurde das Nitril wieder wie vorher in concentrierter Schwefelsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt, so dass auf 3 Teile Schwefelsäure 2 Teile Wasser treffen und auf dem Wasserbade 2—3 Stunden auf 80—85° erwärmt. Nach dem Neutralisieren der Schwefelsäure mit Ammoniak wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wobei deutlich Geruch nach Pyridinbasen auftritt. Die trockene Masse wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzt sich alsbald ein weisser krystallinischer Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zersetzung bei 168° schmilzt, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte

[1]) Berl. Ber. X, 262.

reduziert, in Äther fast unlöslich, in Alkohol löslich, in Wasser sehr leicht löslich ist und sehr sauer reagiert.

Analysen und Verhalten beweisen, dass hier die Amidoxilisobuttersäure $(CH_3)_2 C(NH\,OH)(CO\,OH)$ vorliegt. Dieselbe stimmt in ihren Eigenschaften überein mit der Säure, die ich durch Eindampfen des Amidoxylisobuttersäurenitrils und des salzsauren Amidoxylisobuttersäureamids mit Salzsäure in geringen Mengen erhalten konnte:

Analysen:

I. 0,1190 g Substanz gaben 0,1755 g Kohlensäure und 0,0851 g Wasser.

II. 0,1130 g Substanz gaben bei 21° und 723 mm Barometerstand 12,30 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_4 H_9 NO_3$:	Gefunden: I.	II.
C:	40,33	40,21	—
H:	7,56	7,94	—
N:	11,76	—	11,82

Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

1. Das Amidoxylisobuttersäurenitril wird durch concentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zum Amid verseift, während bei den analogen Amidoxylnitrilen die Verseifung immer gleich zur Säure erfolgte.

II. Durch Erwärmen des Nitrils mit concentrierter Salzsäure findet Blausäureabspaltung statt, beim Erwärmen des salzsauren Amids mit Salzsäure tritt ebenfalls weitgehende Zersetzung ein, doch liess sich in beiden Fällen eine geringe Menge der gesuchten Amidoxylsäure erhalten.

III. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird die Oximgruppe eliminiert unter Bildung von Oxyisobuttersäure.

IV. Durch Verseifung mit concentrierter Schwefelsäure konnte hier das Amid und die Amidoxylisobuttersäure erhalten werden, während die übrigen bis jetzt untersuchten Amidoxylnitrile durch concentrierte Schwefelsäure in Isonitrosoderivate übergeführt wurden.